

容量仪器校准实验数据处理的改进研究

Research on the Improvement of Data Treatment on Calibration of Volumetric Apparatus

邓振伟 陈玲 王雪 田七

(武汉军械士官学校, 湖北 武汉 430075)

摘要: 本文对衡量法校准容量仪器的原理进行了推导, 并对推导的公式进行了适当变形, 得到了两种方法, 并举实例对这些方法进行了对比分析, 最终得到了最优的数据处理方法, 该数据处理方法简便、实用、准确, 以期为广大实验人员在容量仪器校准实验数据处理上的提供方便。

关键词: 容量仪器; 校准; 数据处理

由于制造时的公差、使用中试剂的侵蚀等各种原因, 容量仪器的容积并不一定与它的标称容积完全相等, 而容量仪器的准确与否直接关系到检验结果的准确程度, 因此对于准确度要求较高的分析工作, 容量仪器必须进行校准。目前, 经查阅有关容量仪器校准的文献, 在实验数据处理中, 大都采用了GB/T 12810—91《玻璃量器的容量校准和使用方法》和采用称得的纯水质量除以一个系数求得。前者采用国家标准进行计算, 但计算较为繁琐, 后者计算较为方便, 但这个系数如何求得没有给出详细的说明, 并且研究发现不同的资料, 这个系数不完全一致。

1 实验原理

衡量法: 用分析天平称量被校量器中量入或量出的纯水质量, 然后根据纯水的密度计算出被校量器的实际容量。由于玻璃量器具有热胀冷缩的性质, 改变温度, 量器的容积也会改变。因此国际上规定使用玻璃量器的标准温度为 20℃, 量器上所标出的标线和数字, 就称为量器在标准温度 20℃时的标称容量。量器的校准也必须以 20℃为标准。但在实际实验过程中, 称量是在实验室温度下, 且在空气中进行的。因此, 由实验称得的纯水质量计算得到的量入或量出的待校准量器的容量应考虑以下几个因素:

(1) 温度改变时, 水的密度也随之改变;

(2) 温度改变时, 玻璃量器的容积因玻璃热胀冷缩也随之改变;

(3) 空气的浮力使物体和砝码的质量变轻。

下面对衡量法的实验原理, 进行简要的推导:

在空气中, 当玻璃量器的真实容积 V_t 内所盛纯水的质量 W , 用质量为 m 的砝码刚好使等臂天平平衡时。

设纯水和玻璃容器的温度为 t (单位, °C), 标准温度为 t^θ (20℃), 在标准温度时量器的实际容量为 V_{20} , (单位, mL), 空气密度为 ρ_A (单位, g/mL), 砝码的密度为 ρ_B (单位, g/mL), t 时纯水的密度为 ρ_w (单位, g/mL), 被校量

器玻璃的体热膨胀系数为 γ , (单位, K^{-1})。

根据阿基米德原理, 并把天平两边的重量换算成质量, 应符合下式:

$$W - V_t \cdot \rho_A = m - \frac{m}{\rho_B} \cdot \rho_A \quad (1)$$

式中: $\frac{m}{\rho_B}$ —砝码的体积。

水的质量和它的体积、密度有下列关系:

$$W = V_t \cdot \rho_w \quad (2)$$

把(2)式代入到(1)式中, 并化简得到:

$$V_t = \frac{m(\rho_B - \rho_A)}{\rho_B(\rho_w - \rho_A)} \quad (3)$$

根据体膨胀公式, 已知 t 温度下的体积为 V_t , 量器的体膨胀系数为 γ , 可得到:

$$V_{20} = V_t [1 + \gamma(t^\theta - t)] \quad (4)$$

把(4)式代入到(3)式中得到:

$$V_{20} = m \frac{(\rho_B - \rho_A)[1 + \gamma(t^\theta - t)]}{\rho_B(\rho_w - \rho_A)} \quad (5)$$

(5)式可以进行变形为:

方案一:

$$V_{20} = \frac{m}{\rho_{\text{校}}} \quad (6)$$

$$\rho_{\text{校}} = \frac{\rho_B(\rho_w - \rho_A)}{(\rho_B - \rho_A)[1 + \gamma(t^\theta - t)]} \quad (7)$$

如果变形成(6)式和(7)式, 公式较为简洁, 易于理解。需要强调指出: $\rho_{\text{校}}$ 是指校正密度, 是综合考虑了水温、空气浮力和量器体膨胀系数的影响的一个“密度值”。那么 $\rho_{\text{校}}$ 如何求得呢, 只需要把文献一种表 B8(以常用的钠钙玻璃为例), 适当换算即可得到。

具体方法: $\rho_{\text{校}} = 1000 / (1000 + \Delta_m)$ 。

就可以得到不同温度下的校正密度值表, 表格略。

文献 2~4, 均采用了这种思路和方法, 研究发现采用的校正密度值表却不严格相同, 在进行数据处理时, 尽量采用 GB/T 12810—91 由衍生的数据。若采用本方法, 根据实验时的温度, 找到该温度下的 $\rho_{\text{校}}$, 将称得的纯水

的质量 m 和查表得到的 $\rho_{校}$ 直接代入式 (6) 即可求得 V_{20} 。

方案二:

$$V_{20}=mZ$$

(8)

$$Z=\frac{(\rho_B-\rho_A)[1+\gamma(t^{\theta}-t)]}{\rho_B(\rho_W-\rho_A)}$$

(9)

如果变形成 (8) 式和 (9) 式, 形式上来看, 理解起来有一定的难度, 但计算起来很方便。只需要把文献一种表 B8, 适当换算即可得到。

具体方法: $Z=1+\Delta W/1000$ 。

可以得到不同温度下的总校正系数 Z (单位: mL/g), 如表 1 所示。

表 1 不同温度下常用玻璃量器的总校正系数(mL/g)值表						(钠钙玻璃体膨胀系数 0.000025K^{-1} , 空气密度为 0.0012g/mL)				
水温/ $^{\circ}\text{C}$	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
5	1.00146	1.00146	1.00146	1.00146	1.00146	1.00146	1.00146	1.00146	1.00146	1.00146
6	1.00146	1.00146	1.00146	1.00146	1.00146	1.00146	1.00147	1.00147	1.00147	1.00147
7	1.00147	1.00148	1.00148	1.00148	1.00148	1.00149	1.00149	1.00149	1.00149	1.00150
8	1.00150	1.00150	1.00151	1.00151	1.00152	1.00152	1.00152	1.00153	1.00153	1.00154
9	1.00154	1.00155	1.00155	1.00156	1.00156	1.00157	1.00158	1.00158	1.00159	1.00159
10	1.00160	1.00161	1.00161	1.00162	1.00163	1.00163	1.00164	1.00165	1.00165	1.00166
11	1.00167	1.00168	1.00168	1.00169	1.00170	1.00171	1.00172	1.00173	1.00173	1.00174
12	1.00175	1.00176	1.00177	1.00178	1.00179	1.00180	1.00181	1.00182	1.00183	1.00184
13	1.00185	1.00186	1.00187	1.00188	1.00189	1.00190	1.00191	1.00192	1.00193	1.00194
14	1.00195	1.00197	1.00198	1.00199	1.00200	1.00201	1.00203	1.00204	1.00205	1.00206
15	1.00207	1.00209	1.00210	1.00211	1.00213	1.00214	1.00215	1.00217	1.00218	1.00219
16	1.00221	1.00222	1.00223	1.00225	1.00226	1.00228	1.00229	1.00230	1.00232	1.00233
17	1.00235	1.00236	1.00238	1.00239	1.00241	1.00242	1.00244	1.00246	1.00247	1.00249
18	1.00250	1.00252	1.00254	1.00255	1.00257	1.00258	1.00260	1.00262	1.00263	1.00265
19	1.00267	1.00265	1.00270	1.00272	1.00274	1.00276	1.00277	1.00279	1.00281	1.00283
20	1.00284	1.00286	1.00288	1.00290	1.00292	1.00294	1.00296	1.00297	1.00299	1.00301
21	1.00303	1.00305	1.00307	1.00309	1.00311	1.00313	1.00315	1.00317	1.00319	1.00321
22	1.00323	1.00325	1.00327	1.00329	1.00331	1.00333	1.00335	1.00337	1.00339	1.00341
23	1.00344	1.00346	1.00348	1.00350	1.00352	1.00354	1.00356	1.00359	1.00361	1.00363
24	1.00365	1.00367	1.00370	1.00372	1.00374	1.00376	1.00379	1.00381	1.00383	1.00386
25	1.00388	1.00390	1.00393	1.00395	1.00397	1.00400	1.00402	1.00404	1.00407	1.00409
26	1.00412	1.00414	1.00416	1.00419	1.00421	1.00424	1.00426	1.00429	1.00431	1.00434
27	1.00436	1.00439	1.00441	1.00444	1.00446	1.00449	1.00451	1.00454	1.00456	1.00459
28	1.00462	1.00464	1.00467	1.00469	1.00472	1.00475	1.00477	1.00480	1.00483	1.00485
29	1.00488	1.00491	1.00493	1.00496	1.00499	1.00501	1.00504	1.00507	1.00510	1.00512
30	1.00515	1.00518	1.00521	1.00524	1.00526	1.00529	1.00532	1.00535	1.00538	1.00540
31	1.00543	1.00546	1.00549	1.00552	1.00555	1.00558	1.00561	1.00564	1.00566	1.00569
32	1.00572	1.00575	1.00578	1.00581	1.00584	1.00587	1.00590	1.00593	1.00596	1.00599
33	1.00602	1.00605	1.00608	1.00611	1.00614	1.00617	1.00620	1.00624	1.00627	1.00630
34	1.00633	1.00636	1.00639	1.00642	1.00645	1.00648	1.00652	1.00655	1.00658	1.00661
35	1.00664									35

这也是本文要推荐的方法, 若采用本方法, 根据实验时的温度, 找到该温度下的总校正系数 Z , 将称得的纯水的质量和查表得到的直接代入式 (8) 即可求得 V_{20} 。

2 应用实例

从以上可以看出, 我们在进行校准实验的数据处理时, 可用三种方法得到 20°C 时的实际容积。

下面进行举例说明:

例: 在 16.3°C 时, 校准一个 250mL 的容量瓶。当加纯水至其颈部标线处, 称得纯水的质量为 249.40g 。求此瓶在 20°C 时的实际容积。

解:

方法一: 利用 GB/T 12810—91 计算:

查文献一表 B8 得, 16.3°C 时标称容量为 1000mL 的

量器的校正值为 2.25g , 按比例可求得 16.3°C 时 250mL 的理论校正 Δm 值为:

$$\Delta m=2.25\times\frac{250}{1000}=0.5625\text{g}$$

称得纯水的质量 $m=249.40\text{g}$ 时, 其 20°C 时的实际容积为:

$$V_{20}=m+\Delta m=249.40+0.5625=249.9625=249.96\text{mL}$$

方法二: 利用 (6) 式进行计算:

查不同温度下的校正密度值, 16.3°C 的校正密度值为 0.99776g/mL

称得纯水的质量 $m=249.40\text{g}$ 时, 则 20°C 时的实际容积为:

$$V_{20} = \frac{m}{\rho_{校}} = \frac{249.40}{0.99776} = 249.9599 = 249.96\text{mL}$$

方法三: 利用(8)式进行计算:

查表 1 得到: 16.3℃总校正系数为 1.00225mL/g

称得纯水的质量 $m = 249.40\text{g}$ 时, 则 20℃时的实际容积为:

$$V_{20} = m \times Z = 249.40 \times 1.00225 = 249.96115 = 249.96\text{mL}$$

3 分析

从上例的三种方法求解, 我们可以得到如下结论

(1)经过求解, 都得到了 $V_{20} = 249.96\text{mL}$ 这一实验结论(校准实验一般都要求保留至小数点后两位)。

(2)就求解过程而言, 方法一的求解过程相对于方法二、方法三来说, 比较繁琐;

(3)就数据计算结果, 如果不进行保留至小数点后两位的话, 实际上得到的校正值是不一样的。下面我们进行简要分析原因: 方法一, 在进行方法设计时, 用了近似计算: $V_{20} = m \times Z = m + m(Z - 1) = m + V_n(Z - 1)$, 事实上 m 与 V_n (量器的标称容量)在数值上不是严格相等, 存在微小差别(例如量器标称为 50mL 的容量瓶, 所装 20℃时, 所装纯水的质量并不一定为 50g, 但与 50g 很接近), 但这些差别并不影响最终的 V_{20} 。

方法二、方法三其实质是一样的, 只不过从不同的角度去解释, 方法二 $\rho_{校}$ 的和方法三的 Z 存在倒数关系($\rho_{校} \cdot Z = 1$)。按道理说, 得到的实验结果应该严格一致。但

我们计算得到的结果却不同, 是因为在进行 $\rho_{校}$ ($\rho_{校} = 1000 / (1000 + \Delta m)$)和 V_{20} ($V_{20} = m / \rho_{校}$)的计算时, 有四舍五入的计算, 而进行 Z ($Z = 1 + \Delta W / 1000$)和 V_{20} ($V_{20} = mZ$)的计算时没有。相比较而言, 方法三更加准确、方便。

4 结语

通过实验原理的简要推导, 实例计算, 我们可以看出, 得到方法三, 是一种方便、简洁、实用的一种方法。校准实验时的温度只要在 5℃~35℃只需根据校准实验时的温度, 查到该温度下常用玻璃量器的总校正系数 Z 值(由于该系数由 GB/T 12810—91 表 B8 中的换算而来, 且没有舍入计算, 可视为与该国标是等效的), 就可以采用式(8)直接求出该量器 20℃的实际容量。

参考文献

[1] GB/T 12810—1991 实验室玻璃仪器: 玻璃量器的容量校准和使用方法[S], 76~88.
[2] 祁玉成, 王屹. 分析化学实验[M]. 青岛: 中国海洋大学出版社, 2003
[3] 洪国珍. 衡量法校准大容量玻璃量器的方法探讨[J]. 公共卫生与预防医学, 2007, 18(3): 76~77.
[4] 曹芹. 化验室玻璃量器校准的实验分析[J]. 科技信息, 2009, 17: 335.

作者简介: 邓振伟, 男, 硕士, 讲师. 工作单位: 武汉军械士官学校. 通讯地址: 430075 湖北省武汉市东湖新技术开发区珞瑜东路 1038 号。
陈玲, 田七, 武汉军械士官学校(武汉 430075)。
王雪, 武汉交通职业学院(武汉 430065)。
收稿日期: 2012—07—05

(上接第 37 页)

后测头再由 L_{mm} 距离下降至工作台面, 也即 L_{mm} (上升) — L_{mm} (下降) = 0mm 用回零实验考核定位重复性。按白塞尔公式计算, 经过数百次回零测试, 得到 $3S \leq 0.01\mu\text{m}$ 。

5 传感器的应用

本传感器系统已应用在量块激光干涉仪(型号为 LMJYZ)中, 并经国防科技工业第一计量测试研究中心检定合格。仪器主要技术指标测量重复性 $s \leq 0.0067\mu\text{m}$, 示值误差不大于 $0.06\mu\text{m}$, 具体检定结果见表 1, 满足 JJG371—2005 量块光波干涉仪检定规程的要求。

表 1 LMJYZ 量块激光干涉仪主要技术指标 单位: μm

检定日期	测量重复性 s	示值误差					最大示值误差
		1mm	10mm	50mm	100mm		
2007—01—05	0.0044	+0.01	+0.024	+0.031	+0.060		+0.06
2008—03—12	0.0043	+0.016	+0.016	+0.041	—0.006		+0.041
2009—03—13	0.0067	0.00	0.00	0.00	—0.02		—0.02
2010—03—13	0.0026	—0.01	+0.01	—0.01	0.00		± 0.01
2011—03—12	0.0053	—0.013	—0.01	+0.012	+0.058		+0.058
2012—03—12	0.0011	+0.032	0.00	+0.006	—0.02		+0.032

测量二等量块长度的测量不确定度

$$U < (0.03 + 0.20 l_n) \mu\text{m} (k = 2), l_n - m, \text{ 满足 JJG146—2011 量块检定规程要求。}$$

6 结论

本传感器定位准确度高、系统可靠性强、采用工艺简单、应用效果良好, 是高准确度位移测量设计中的最佳选择, 本传感器可广泛的应用在航空、航天、民用等科技研究院、所或企业。采用本传感器系统应用在量块激光干涉仪中, 工作稳定可靠, 其技术指标满足国家检定规程标准的要求。

参考文献

[1] 吴月艳等. JJG 146—2011《量块检定规程》. 中国标准出版社出版, 2011.
[2] 国家质量监督检验检疫总局. JJG 371—2005《量块光波干涉仪》, 2005.

作者简介: 姜国雁, 男, 工程师. 工作单位: 沈阳黎明航空发动机(集团)有限责任公司. 通讯地址: 110043 沈阳市大东区东塔街 6 号。
杨玉洁, 刘涛, 胡荣辉, 沈阳黎明航空发动机(集团)有限责任公司(沈阳 110043)。
收稿日期: 2012—06—05